

⑩ 日本国特許庁(JP)  
⑩ 公表特許公報(A)

⑩ 特許出願公表  
平3-504462

⑩ 公表 平成3年(1991)10月3日

⑩ Int. Cl.<sup>9</sup>  
B 01 J 13/00  
G 02 B 5/20

識別記号 庁内整理番号  
Z 6345-4C  
7724-2K

審査請求 未請求  
予備審査請求 有

部門(区分) 2(1)

(全10頁)

⑩ 発明の名称 懸濁コロイド球

⑩ 特 願 平1-505616  
⑩ 出 願 平1(1989)5月17日

⑩ 翻訳文提出日 平2(1990)11月15日  
⑩ 国際出願 PCT/GB89/00532  
⑩ 国際公開番号 WO89/11555  
⑩ 国際公開日 平1(1989)11月30日

優先権主張 ⑩ 1988年5月19日 ⑩ イギリス(CB) ⑩ 8811894.8

⑩ 発 明 者 ビュージ、ピーター・ニコラス イギリス国、ウスターシャー・ダブリュ・アール・14・3・ビー・

⑩ 発 明 者 アカルサン、ブルース アメリカ合衆国、オクラホマ・74078、スタイルウオーク、オクラ  
ホマ・ステイト・ユニバーシティ、ダイハートメント・オブ・フィ  
ジクス(番地なし)

⑩ 出 願 人 イ ギ リ ス 国 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・6・1・ティー・アール、ホワイトホール(番地なし)

⑩ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外4名

⑩ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB, GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許), US

請求の範囲

1. 配向された本質的に完全なコロイド結晶を成長させるための方法であって、

(i) 半径0.1ミクロン〜1.0ミクロンの単一サイズコロイド球の十分に混合した懸濁液を、適当なキャリア液中で容積分率が0.49を超えるように調製し、

(ii) このコロイド懸濁液を2つの実質的に平行な面の間の比較的狭い間隙に挿入し、

(iii) 前記面をこれらの面と平行な相対的運動運動にかける連続的ステップを含み、但し前記相対運動の運動量がコロイド球のブラウン運動の運動量より大きく、前記前記2つの面の間の間隙とはほぼ同じである前記方法、

2. コロイド結晶が、配向された本質的に完全な面心立方構造を特徴とする請求項1に記載の方法、

3. コロイド球の最低容積分率が0.55である請求項1に記載の方法、

4. 相対運動が直線的である請求項1に記載の方法、

5. 2つの面が平面状である請求項1に記載の方法、

6. 2つの面が同心の円筒状である請求項1に記載の方法、

7. 得られたコロイド結晶を2つの面の間に密封する後続

のステップも含む請求項1に記載の方法、

8. キャリヤー液の少なくとも一部分を蒸発させて、2つの面の間にコロイド結晶を密封する後続のステップも含む請求項1に記載の方法、

9. キャリヤー液と反応するゲル化剤を用いてコロイド結晶用のゲルマトリックスを形成し、このゲルマトリックスと結晶とを2つの面の間に密封する後続のステップも含む請求項1に記載の方法、

10. 前記面の少なくとも1つが光学的に透明である請求項1に記載の方法、

11. 懸濁液が水中の電荷安定化懸濁コロイド球からなる請求項1に記載の方法、

12. 電荷安定化懸濁コロイド球がシリカ、チタニア、アルミナ又はジルコニアのうちの1つである請求項11に記載の方法、

13. 懸濁液が少なくとも1種類の有機キャリア液中の立体安定化懸濁コロイド球からなる請求項1に記載の方法、

14. 立体安定化懸濁コロイド球がシリカ、チタニア、アルミナ又はジルコニアのうちの1つである請求項13に記載の方法、

15. 有機キャリアー液がドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン及び二硫化炭素のうちの少なくとも1つである請求項13に記載の方法。
16. コロイド結晶を圧縮し且つ凝結する後続のステップも含む請求項1に記載の方法。
17. コロイド球の屈折率がキャリアー液の屈折率に近いが全く同じではない請求項1に記載の方法。
18. キャリヤー液中の配向された本質的に完全なコロイド結晶を含み、コロイド結晶とキャリアー液とが2つの面の間に挿入されているコロイド結晶膜。
19. 前記面の少なくとも1つが光学的に透明である請求項18に記載の装置。
20. コロイド結晶が2つの面の間に密封されている請求項18に記載の装置。
21. キャリヤー液の少なくとも一部分が蒸発によって除去された請求項18に記載の装置。
22. キャリヤー液がゲルマトリックスに形成されている請求項18に記載の装置。
23. コロイド結晶が電荷安定化ポリマーコロイド球からなり、キャリアー液が水である請求項18に記載の装置。

#### 明 細 書

##### 膜型コロイド球

本発明は膜型コロイド球からの結晶の成長に係わり、より特定的には配向されたコロイド結晶の成長方法及びこの方法で製造した装置に係わる。

コロイド球は均一サイズの完全な丸い粒子であり、通常はポリマー又はセラミックのような材料で作られる。コロイド球は硬質又は軟質、中実又は多孔質の球として製造できる。コロイド球はエマルジョン重合のような方法、又は均一に成長するように作られた小さい種粒子を用いる方法によって製造し得る。これらの球はコロイド結晶と称する空間アレイ(spatial array)を形成すべくパッキングすることができ、この空間アレイは長範囲の規則性をもたない。コロイド結晶は自由空間中に存在し得、又は懸濁液として使用されるような液体で満たされた球間スペースをもつて存在し得る。

単一サイズの球状コロイド粒子を液体中に懸濁させると、粒子濃度の増加に伴って液の性状が或る範囲で変化する(P. H. Plesch及びH. van Nieuwen, Nature 320, No. 8060, p. 340, 1966)。相互作用が過激で反発的な球、即ち本質的に硬質

24. 電荷安定化ポリマーコロイド球がポリスチレンである請求項23に記載の装置。

25. コロイド結晶が立体安定化ポリマー球からなり、キャリアー液が少なくとも1種類の有機液である請求項18に記載の装置。

26. 立体安定化ポリマーコロイド球がポリメチルメタクリレートである請求項25に記載の装置。

27. キャリヤー液がドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン及び二硫化炭素からなる有機液の少なくとも1つである請求項25に記載の装置。

28. コロイド球の平均及びコロイド結晶の屈折率が、特定の波長を反射し且つ他の波長を透過すべく協働するように選択されている光学的ノッチフィルタを構成する請求項15に記載の装置。

29. コロイド結晶セラミックを構成する無機コロイド球の配向された本質的に完全な結晶アレイを含むコロイド結晶膜。

30. 無機コロイド球がシリカ、チタニア、アルミナ又はジルコニアのうちの1つである請求項28に記載の装置。

の球の場合には、その濃度を容積分率 $\phi$ 、即ち懸濁液の総容量のうち粒子が占める分量によって表す。

$\phi \leq 0.49$ では、懸濁粒子の平衡状態が液体状態である。この場合は粒子がブラウン運動によって懸濁液全体に分散できる。 $\phi \geq 0.55$ では前記平衡状態が結晶状態である。この場合は、粒子が規則的空間アレイ中の部位に配置される。 $0.49 \leq \phi \leq 0.55$ では、液体相と結晶相とが同時に存在する。 $\phi \geq 0.58 \sim 0.60$ では平衡状態が結晶状態であると予想されるが、懸濁液の粘度が高いために粒子の拡散が妨害されて、結晶化が本質的に抑制され且つガラス状非晶質固相が形成されると考えられる。

結晶化メカニズムは2つ発見されている。即ち、試料を冷却し静置すると、 $0.49 \leq \phi \leq 0.58$ では試料全体にランダムに分散された部位で結晶の核が均一に形成され、小さいコンパクトな結晶子がランダム配向で成長する。 $\phi \leq 0.58$ (即ちガラス転移の近傍)では、試料セルの壁に結晶の核が不均一に形成され、大きくて不規則な形状の結晶子が内部に成長する。

これら2つのメカニズムによって自然に形成された結晶は下記の3つの特徴を有し、そのため材料としての使用に

は向かない：

(i)これらの結晶は多くの複雑欠陥を含む。実際、これらの結晶は、面心立方構造(f.c.c.)及び六方最密構造(h.c.p.)がランダムに混合した複結晶を有する。

(ii)結晶子の配向がランダムである。

(iii)不可逆的に粒子境界が、不完全な結晶パッキング状態で、試料の大きな部分を占める。

本発明では、十分に混合した単一サイズコロイド懸濁液を2つの實質的に平行な面の間の比較的狭い間隙で剪断処理することによって前記問題を解決する。本発明は、配向された本質的に完全なコロイド結晶の成長方法と、この方法によって製造した装置とを提供する。

配向された本質的に完全なコロイド結晶を成長させるための本発明の方法は下記の連続ステップを含む：

(i)半径0.1ミクロン～1.0ミクロンの単一サイズコロイド球の十分に混合した懸濁液を、適当なキャリア液中で容積分率が0.49を超えるように調製する。

(ii)このコロイド懸濁液を2つの實質的に平行な面の間の比較的狭い間隙に注入する。

(iii)前記面をこれらの面と平行な相対的運動運動にかけ

る。この相対運動の運動数はコロイド球のブラウン運動の運動数より大きくし、運動は前記2つの面の間の間隙とほぼ同じにする。

本発明の方法に適用した供給単一サイズコロイド球の粒度分布は通常5%未満である。

コロイド球の最大容積分率は0.55が好ましい。

プレートの相対運動は直線が好ましい。

前記2つの面は平面形又は同心円筒形にし得る。

適当な懸濁液キャリア液の選択は、剪断率が粒子の剪断率に近い、但し全く同じではないような液体を選択しなければならぬという点を特徴とし得る。

實質的単結晶構造を樹立するのに十分なだけ運動運動を行ったら、キャリア液を前記面の間に保持すべく適当な密封手段を適用し得る。あるいは、キャリア液をゲル化用試薬に暴露して、コロイド粒子を所望の単結晶構造状態に保持する安定なゲルマトリックスを形成してもよい。第3の方法として、コロイド粒子が自己支持構造体形成し得る場合にはキャリア液を蒸発させる。

適用する運動運動の振幅はコロイド結晶の形成にとって極めて重要な要素である。この振幅を詳細にかけられる

2つの面の間の間隙の幅とほぼ同じにすると完全な単結晶が得られる。これは、約1単位のみずみの適用に対応する。即ち、各粒子が隣接層中の粒子に対して約1つの粒子の直径に等しい間隙にあたり隣接層中を移動する状態に対応する。振幅をこれより小さくすると結晶化は誘起されず、振幅をこれより大きくすると形成される構造がより複雑になる。

運動の運動数 $\gamma$ も重要である。運動時間 $t$ の適用によって生じる動きは球の自然のブラウン運動を凌ぐものでなければならぬ。ブラウン緩和時間 $\tau$ は下記のように定式化できる：

$$\tau = \frac{R^2}{2D} \quad (1)$$

前記式中 $\tau$ は低剪断速度で測定した懸濁液の粘度であり、 $R$ は粒子の半径、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度を表す。

剪断によって得られる結晶化の条件は、

$$\gamma \tau > 1 \quad (2)$$

である。

前記式中、 $\lambda$ はほぼ1の数を表す。

配向された本質的に完全なコロイド結晶を製造するのに

必要な運動数は通常100～1000である。プレート間の間隙は50～1000ミクロンが一般的である。

適当なコロイド結晶が成長すると、これらの結晶を透過する光が屈折されて幾つかの決まった方向に集中するようになる。これらの屈折図形は、コロイド球が運動の間に、前記2つの面と平行な一組の六方最密平面を有する流動的、面心立方構造に配向されることを示すものである。振幅サイクルの適当な時点で剪断を停止すると、f.c.c.単結晶が得る。

配向された本質的に完全なコロイド結晶の典型的用途としては、レーザ用セーフティゴーグル及び他の光学的用途における光学的ノッチフィルタもしくはナローバンドフィルタとしての使用、高密度の高い高強度セラミックの製造における使用、又は本質的に完璧に製造され且つ配向された薄膜を必要とする他の技術分野、例えば薄膜誘電材料の製造における使用等が挙げられる。光学的用途でコロイド結晶が必要とされる場合には、實質的に平行な前記面の少なくとも1つが光学的に透明でなければならぬ。

光学的ノッチフィルタは、完全な結晶を形成すべく複重した複結晶(通常は10～1000)の六方最密構造単一サイズコロ

イド球層を含み得る。

このような構造体を白色光で直角に照射すると、球層による反射に関してブラッグの条件を満たすスペクトル成分が強く背面反射される。これに対し、他の波長の光はあまり減衰されずにフィルタを透過する。

距離  $d$  の間隔をおいた複数の粒子層の場合には、ブラッグの背面反射の条件が下記のようになる：

$$2d = \lambda \cdot n^{-1} \quad (3)$$

前記式中、 $\lambda$  は反射光の真空中の波長であり、 $n$  はコロイド媒質の屈折率である。この場合のコロイド媒質は、キャリア層中のコロイド球の懸濁液であると定議される。最密 f.c.c. 構造の場合は、球の半径  $R$  と層の間隔との関係が下記の式で示される：

$$d = 2\sqrt{3}/3 R = 1.633R \quad (4)$$

従って、式(3)は下記のようになる：

$$R = \lambda \cdot (3.27n)^{-1} \quad (5)$$

例えば、半径 102nm のコロイド球を使用すれば、屈折率 1.5 のコロイド球を用いて波長 500nm の光をブロックするフィルタが得られる。

背面方向以外の角度での反射も有効であり得る。例えば、

より大きい半径  $R = 300$ nm の球(及び屈折率 1.5 のキャリアー層)を使用した場合でも、波長  $\lambda = 490$ nm の光が(直角)入射方向からの約 33° の角度で 3 つのビームに回折されるため、透過光はまだ十分に伊放される。但し、この場合は別の反射も生じる。即ち、 $\lambda = 738$ nm の光が約 76° の角度で反射し、 $\lambda = 738$ nm の光が約 110° の角度で反射し、且つ  $\lambda = 688$ nm の光が約 121° の角度で反射する。

それにも拘わらず、より大きい球(半径  $R$  が背面反射を越す 100nm ではなく約 300nm)の使用が製造プロセスにとって有利なこともある。例えば、結晶化に必要なより狭い粒径分布を得るためには、より大きい球を製造する方が簡単である。

ノッチフィルタの場合はコロイド球層の最薄数  $N$  が、2 つの要因、即ちフィルタの光分解能及び減衰のバランスがとれるように決定される。フィルタによって除去されるスペクトル線の幅  $\Delta$  は下記の式によってほぼ正確に定められる：

$$\Delta/\lambda = N^{-1} \quad (6)$$

例えば、層の数を 100 にすれば約 10° の分解能  $\Delta/\lambda$  が得られる。フィルタの減衰は、コロイド球の光学的非均質性に大きく依存する。

光学的ノッチフィルタを形成するための典型のコロイド懸濁材料は、電荷安定化(charge-stabilized)ポリマーのコロイド球、例えばポリスチレンを水に懸濁したもの、立体安定化(stericallly-stabilized)ポリマーのコロイド、例えばポリメチルメタクリレート(PMMA)をドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン又は二酸化炭素のような有機キャリアー液もしくはこれらの有機液の混合物に懸濁したものである。あるいは、シリカ、チタニア、アルミナ又はジルコニアのような物質のコロイド球を水中で電荷安定化するか又はドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサンもしくは二酸化炭素のような有機液もしくはこれらの有機液の混合物中で立体安定化して使用することもできる。

本発明は高強度セラミックの製造にも適用できる。水中で電荷安定化するか又はドデカンもしくはシクロヘキサンのような有機液中で立体安定化したシリカ、アルミナ、ジルコニア又はチタニアのようなセラミック材料のコロイド球は溶融懸濁液として製造される。現在の製造方法では、この材料を溶込みにかけてグリーンボディを形成し、これを乾燥し且つ焼結して最終製品を得る。高強度セラミック

の場合にグリーンボディに要求される条件は、乾燥時の収縮を最小限にするために球の全体的な密度が高いこと、並びに最終焼結物質に類似の熱膨張係数(coefficient)となり得る空隙(又は局部的な低密度領域)が存在しないことの 2 つである。後者の条件に照らせば、多結晶質のグリーンボディは不適切である。なぜなら、密着性結晶質となる粒子境界が結晶子の間に存在するからである。この問題を回避するために、現在では球をアモルファス状又はガラス状に配置するのが好ましいとされている。但し、圧縮した単一サイズ球の最大容積分率が約 0.64 (ランダム結晶密度)であるのに対し、結晶最密構造の容積分率はそれよりかなり大きく約 0.74 である。

本発明を使用する場合は例えば、容積分率  $\phi = 0.6$  のセラミック材料コロイド球懸濁液を、振動篩網を適用できるように設計した型の中に注入する。篩網サイクルを十分な回数にわたって繰返すと、球が完全な f.c.c. 結晶として空間的に配置される。この結晶を焼結炉に圧縮して  $\phi = 0.74$  にする。この処理によって、前述のごとき全体的又は局部的低密度の問題が解消される。振動篩網を平面又は円筒形の形態に従って適用すれば、セラミックのシート又はバ

特表平3-504462 (5)

イブが得られる。

ここで、添付図面を参照しながら本発明の非限定的な特定用途を説明する。

第1図は本質的に完全なコロイド結晶を平面直線形状に従って配内するのに使用される装置の一実施例を簡単に示す説明図である。

第2図は光学的ノッチフィルタの簡単な断面図である。

第3図は第2図に示したノッチフィルタの簡単な平面図である。

第4図は本質的に完全なコロイド結晶を円筒形状に従って配内するのに使用される装置の簡単な断面図である。

本発明は第1図に示すように、十分に混合したコロイド懸濁液1を2つのフロートガラスプレート2及び3の間に配置することによって実施される。コロイド懸濁液1は平均約100 $\mu$ mのコロイド球を含む。ガラスプレート2及び3の厚みは約0.5 $\mu$ m-1.0 $\mu$ mである。これら2つのプレートの間には、間隙を設けるためのスペーサ4が配置されている。この間隙の幅は50-1000ミクロンに仕れる。ステッピングモータ5及び直線並進装置6により、プレート3をプレート2に対して両方へ直線的に相対移動させる。ステッピングモータ及

び直線並進装置は、コロイド懸濁液のブラウン運動より大きい振幅とプレート2及び3の間の間隙にほぼ等しい振幅とを有する正確な直線側方運動を発生させる。

一実施例として、シリカ球を0.57の容積分率で水中に懸濁させたコロイド懸濁液をガラスプレート2及び3の間の100ミクロンの間隙に導入した。ステッピングモータ5及び直線装置6を用いて、振幅約100ミクロン、周期18 $\mu$ sでプレート3を両方に振動させる。約1000サイクル後に結晶層が形成される。

第2図の装置は、第2図及び第3図に示すような光学的ノッチフィルタの一体的部分となる本質的に完全に配内されたコロイド結晶材料を製造するのに使用し得る。コロイド懸濁液1は、第1図に基づいて説明した正確に制御される相対運動による整列化に起因して、配内された本質的に完全なコロイド結晶が結晶状態置体11になっている。実施例として、プレート2及び3の一方又は両方を第1図のようなフロートガラスではなく正確な光学的特性を有するレンズ材料で構成してもよい。結晶層が形成されたら、エポキシ樹脂12を用いてプレート2及び3の端部で間隙を密封する。第3図の平面図に示すように、このノッチフィルタの平面の

大きさは約5 $\mu$ m $\times$ 5 $\mu$ mである。

本発明を使用して円筒形の製品を作ることもできる。第4図は、円筒的に配置された厚み約1 $\mu$ mの円筒形プレート22とロッド23との間にコロイド懸濁液21が導入されるようになっている装置を示している。ロッド23にはステッピングモータ24によって駆動回転力が作用する。円筒形プレート22とロッド23との間には約50ミクロン-1000ミクロンの間隙が設けられている。振動の振幅は前記間隙の幅とほぼ等しくなるように選択される。

第1図及び第4図に示した装置は、水中電荷安定化アルミナのような材料を容積分率約0.6で用いて形成したコロイド懸濁液1及び21を使用して、高強度セラミックのシート及びパイプを製造するのに使用し得る。

Fig.1.

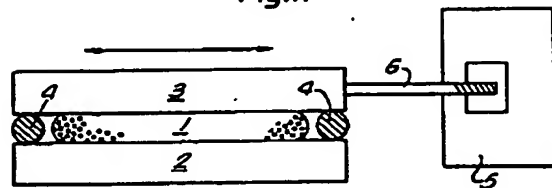
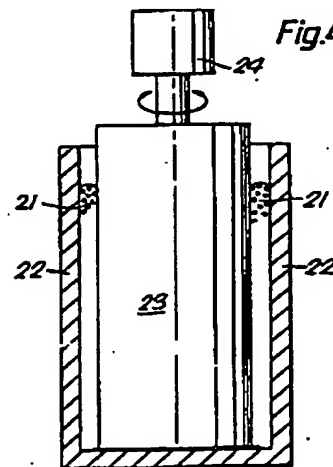


Fig.4.



平成2年11月15日

特許庁長官 横 松 敏 郎

1. 特許出願の表示 PCT/GB 89/00532

2. 発明の名称 懸濁コロイド球

3. 特許出願人

住 所 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・1・1・  
テュー・アール、ホワイトホール(書地なし)  
名 称 イギリス国

4. 代 理 人 東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田ビル  
(郵便番号114) 電話(03) 314-1111  
(110) 弁護士 川口 義 雄  
(ほか4名)

5. 修正書の提出年月日 1990年5月29日

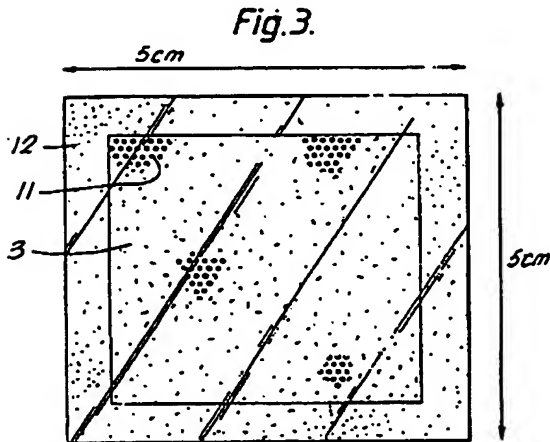
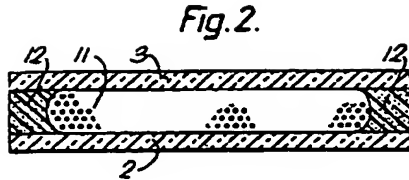
6. 添付書類の目録

(1) 修正書の翻訳文

1通



方式 ⑤  
審査 ⑤



39 第 1

### 懸濁コロイド球

本発明は懸濁コロイド球に係わり、より特定のには配向されたコロイド結晶の成長方法及びこの方法で製造した装置に係わる。

コロイド球は均一サイズの完全に丸い粒子であり、通常はポリマー又はセラミックのような材料で作られる。コロイド球は硬質又は軟質、中実又は多孔質の球として製造される。コロイド球はエマルジョン重合のような方法、又は均一に成長するように作られた小さい核粒子を用いる方法によって製造し得る。これらの球はコロイド結晶と称する空間アレイ(spatial array)を形成すべくパッキングすることができるが、この空間アレイは長範囲の規則性をもたない。コロイド結晶は自由空気中に存在し得、又は懸濁液として使用されるような液体で満たされた球間スペースをもつて存在し得る。

単一サイズの球状コロイド粒子を液体中に懸濁させると、粒子濃度の増加に伴って相の性状が或る範囲で変化する

(P. M. Pusey及びN. van Negen, Nature 320, No. 6060, p. 840, 1986)。相互作用が過激で反発的な球、即ち本質的に硬質の球の場合には、その濃度を容積分率φ、即ち懸濁液の総容積のうち粒子が占める分率によって表す。

光学的ノッチフィルタを形成するための典型的コロイド懸濁材料は、電荷安定化(charge-stabilized)ポリマーのコロイド球、例えばポリスチレンを水に懸濁したもの、立体安定化(sterically-stabilized)ポリマーのコロイド、例えばポリメチルメタクリレート(PMMA)をドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン又は二酸化炭素のような有機キャリア液もしくはこれらの有機液の混合物に懸濁したものである。あるいは、シリカ、チタニア、アルミナ又はジルコニアのような物質のコロイド球を水中で電荷安定化するか、又はドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサンもしくは二酸化炭素のような有機液もしくはこれらの有機液の混合物中で立体安定化して使用することもできる。

本発明は高強度セラミックの製造にも適用できる。水中で電荷安定化するか又はドデカンもしくはシクロヘキサンのような有機液中で立体安定化したシリカ、アルミナ、ジルコニア又はチタニアのようなセラミック材料のコロイド球は過飽和溶液として製造される。現在の製造方法では、

27. キャリヤー液がドデカン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン及び二酸化炭素からなる有機液の少なくとも1つである請求項25に記載の装置。

28. コロイド球の半径及びコロイド懸濁の屈折率が、特定の波長を反射し且つ他の波長を透過すべく協働するように選択されている光学的ノッチフィルタを構成する請求項18記載の装置。

29. コロイド結晶セラミックを形成する、請求項1に記載の方法で製造した無機コロイド球の配向された本質的に完全な結晶アレイを含むコロイド結晶装置。

30. 無機コロイド球がシリカ、チタニア、アルミナ又はジルコニアのうちの1つである請求項28に記載の装置。

# 特許平3-504462 (フ)

この材料を溶込みにかけてグリーンボディを形成し、これを乾燥し且つ焼結して最終製品を得る。高強度セラミックの場合にグリーンボディに要求される条件は、乾燥時の収縮を最小限にするために球の全体的な密度が高いこと、並びに最終焼結物質に同じの密度(density)となり得る空隙(又は局所的な低密度領域)が存在しないことである。前者の条件に基づけば、多量品質のグリーンボディは不適切である。なぜなら、潜在的な脆性源となる粒子境界が結晶子の間に存在するからである。この問題を回避するために、現在では球をアモルファス状又はガラス状に配置するのが好ましいとされている。但し、圧縮した単一サイズ球の最大容積分率が約0.64(ランダム結晶密度)であるのに対し、結晶最終構造の容積分率はそれよりかなり大きく約0.74である。

修正書の平し(国訳文)提出書(特許法第11(第4)項)

平成2年11月18日

特許庁長官 横 谷 敏 郎

1. 特許出願の請求 PCT/GB 89/00552

2. 発明の名称 無機コロイド球

3. 特許出願人

住 所 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・6・1・  
チー・アール・ホワイトホール(登録なし)  
名 称 イギリス国

4. 代 理 人

東京都新宿区新宿1丁目1番11号 山田ビル  
(郵便番号110) 電話(03) 334-1111  
(03) 弁理士 川口 雄 一  
(ほか4名)

5. 修正書の提出年月日 1990年6月25日

6. 添付書類の目録

(1) 修正書の国訳文

1冊



方式 第 1 号

適当な懸濁用キャリアー液の選択は、屈折率が粒子の屈折率に近い、但し全く同じではないような液体を選択しなければならないという点を特徴とし得る。

実質的単結晶構造を樹立するのに十分なだけ振動運動を行ったら、キャリアー液を前記図の間に保持すべく適当な密封手段を適用し得る。あるいは、密封の前に、キャリアー液をゲル化用試薬に暴露して、コロイド粒子を所望の単結晶構造状態に保持する安定なゲルマトリックスを形成してもよい。第3の方法として、コロイド粒子が自己支持構造体を形成し得る場合にはキャリアー液を蒸発させ、次いで密封手段を適用する。

適用する振動運動の振幅はコロイド単結晶の形成にとって極めて重要な要素である。この振幅を調節にかけられる2つの面の間の間隔の幅とほぼ同じにすると完全な単結晶が得られる。これは、約1の単位のみずみの適用に対応する。即ち、各粒子が隣接層中の粒子に対して約1つの粒子の直径に等しい距離にわたり隣接層中を移動する状態に対応する。振幅をこれより小さくすると結晶化は妨げられず、

本発明は第1図に示すように、十分に適合したコロイド懸濁液1を2つのフロートガラスプレート2及び3の間に配置することによって実施される。コロイド懸濁液1は半径約100 $\mu$ mのコロイド球を含む。ガラスプレート2及び3の厚みは約0.5mm〜1.0mmである。これら2つのプレートの間には、間隔を設けるためのスペーサ4が配置されている。この間隔の幅は50〜1000 $\mu$ mに調節される。ステッピングモータ5及び直線並進装置6により、プレート3をプレート2に対して側方へ直線的に相対移動させる。ステッピングモータ及び直線並進装置は、コロイド懸濁液のブラウン運動より大きい振動数とプレート2及び3の間隔にほぼ等しい振幅とを有する正確な直線側方振動を発生させる。

一実施例として、シリカ球を0.57の容積分率で水中に懸濁させたコロイド懸濁液をガラスプレート2及び3の間の100 $\mu$ mの間隔に導入した。ステッピングモータ5及び直線並進装置6を用いて、振幅約100 $\mu$ m、周期15sでプレート3を側方に振動させる。約1000サイクル後に結晶層が形成される。

振幅をこれより大きくすると形成される構造がより複雑になる。

振動の振動数 $\omega$ も重要である。振動調節の適用によって生じる動きは球の自然のブラウン運動を凌ぐものでなければならぬ。ブラウン緩和時間 $\tau$ は下記のように定義できる：

$$\tau = \frac{4}{3} \pi R^2 (k_B T)^{-1} \quad (1)$$

前記式中 $\omega$ は低減速度で測定した懸濁液の粘度であり、 $R$ は粒子の半径、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度を表す。

前記装置は、第2図及び第3図に示すような光学的ノッチフィルタの一体的部分となる本質的に完全な配向されたコロイド結晶材料を製造するのに使用し得る。コロイド懸濁液1は、第1図に基づいて説明した正確に制御される相対運動による整列化に起因して、配向された本質的に完全なコロイド結晶が結晶状配置体11になっている。変形例として、プレート2及び3の一方又は両方を第1図のようなフロートガラスではなく正確な光学的特性を有するレンズ材料で構成してもよい。結晶層が形成されたら、エポキシ樹脂12を用いてプレート2及び3の両端部で間隔を密封する。第3図の平面図に示すように、このノッチフィルタの平面の大きさは約5cm $\times$ 5cmである。



24. 含有安定化ポリマーコロイド球がポリスチレンである  
請求項23に記載の組成。

28. 立体安定化ポリマーコロイド球がポリメチルメタクリレートである請求項25に記載の装置。

from 1979 to 1984 and January 1985

From 1992 to 1994, the first two years of the study, the mean age of the children was 10.5 years. The mean age of the children in the last two years of the study was 12.5 years. The mean age of the children in the last two years of the study was 12.5 years.

国 際 調 査 報 告

CS 8900512  
SA 28761

This report lists the patent family members relating to the patent documents cited in the abstract/summary/keyword report.  
The numbers are all numbers in the European Patent Office (EPO) file as of 12/01/88.  
The European Patent Office is an only source for patent information which has already been for the purpose of information.

Patent document cited in abstract report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A- 0168388	22-03-86	US-A- 4622517	10-12-86
		CA-A- 1257796	25-07-89
		DE-A- 3584462	29-12-88
		JP-A- 61083552	23-04-88
US-A- 3416249	29-07-69	None	
US-A- 4099854	11-07-78	None	

For more details about this report 1 see Official Journal of the European Patent Office, No. 1/88

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**